

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008557514

WPI Acc No: 1991-061549/ 199109

XRAM Acc No: C91-026147

XRPX Acc No: N91-047427

**Duplex layer plated steel sheet for soldering - has single plate coating of iron, cobalt or their alloy with layers of other metals or alloys on top**

Patent Assignee: TOYO KOHAN CO LTD (TOJO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 3010089	A	19910117	JP 89142988	A	19890607	199109 B
JP 94031444	B2	19940427	JP 89142988	A	19890607	199415

Priority Applications (No Type Date): JP 89142988 A 19890607

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 94031444	B2	5	C23C-028/02	Based on patent JP 3010089

Abstract (Basic): JP 3010089 A

The duplex plated steel sheet has 0.02-10 g/m2 coating wt. of a single plating coating of Fe, or Co, or an alloy coating layer of Fe, Co and Ni on the steel sheet and 0.1-50 g/m2 coating wt. of a single plating coating of Zn or of an alloy plating coating contg. Zn as a main component and at least one of Sn, Co, Ni, Fe, Pb and Cu having a lower base potential than the reference electrode potential of the base layer, applied on the base layer, as a top layer.

USE - For solderable duplex plated steel sheet, good spreading of solder, peel strength of solder, corrosion resistance formability, ageing and economy. (4pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: DUPLEX; LAYER; PLATE; STEEL; SHEET; SOLDER; SINGLE; PLATE; COATING; IRON; COBALT; ALLOY; LAYER; METAL; ALLOY; TOP

Derwent Class: M14; P73

International Patent Class (Main): C23C-028/02

International Patent Class (Additional): B32B-015/01

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): M13-H; M23-A



## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-10089

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>C 23 C 28/02  
B 32 B 15/01

識別記号

C

庁内整理番号

6813-4K  
7148-4F

⑬ 公開 平成3年(1991)1月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 半田用複層めつき鋼板

⑮ 特 願 平1-142988

⑯ 出 願 平1(1989)6月7日

⑰ 発 明 者	神 田	勝 美	山口県下松市末武中和田1349-1
⑰ 発 明 者	藤 本	準 一	山口県光市大字光井1578番地
⑰ 発 明 者	市 島	真 司	山口県下松市大字西豊井1952番地
⑰ 発 明 者	西 村	隆 男	山口県光市中央町3の12番地
⑰ 発 明 者	近 藤	嘉 一	山口県下松市幸町775番地の1
⑰ 出 願 人	東洋鋼板株式会社 東京都千代田区霞が関1丁目4番3号		
⑰ 代 理 人	弁理士 小 林 正		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半田用複層めつき鋼板

## 2. 特許請求の範囲

鋼板上に、下層としてFe、Coの単独めつき、またはFe、Co、Niによる合金めつきを0.02～10g/m<sup>2</sup>施し、上層にZnの単独めつき、またはZnを主成分とし、Sn、Co、Ni、Fe、Pb、Cuの1種以上を含む下層の標準電極電位より卑な電位を示す合金めつきを0.1～50g/m<sup>2</sup>施すことを特徴とする半田用複層めつき鋼板。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、半田用鋼板に係わり、半田の拡がり、半田ピール強度、耐食性、加工性、経時性及び経済性に優れたFe、Coの単独めつき、またはFe、Co、Niによる合金めつきを下層とした半田用複層めつき鋼板に関する。

〔従来の技術〕

半田の可能な鋼板として、Snめつき鋼板があ

ることは広く知られているところである。

Snめつき鋼板は半田性に優れているが、耐食性が十分でない。そのため、通常の雰囲気において、未塗装で使用する場合、めつき量が5～10g/m<sup>2</sup>の場合でも、JIS Z 2371に規定された塩水噴霧試験、24時間で全面に赤錆の発生が認められる場合が多い。したがって、耐食性の向上のため、クロメート処理、あるいはりん酸塩処理などの化成処理が施されている。クロメート処理の場合、耐食性を向上させるためには、Crとして、0.2mg/dm<sup>2</sup>以上施すと、半田性が著しく低下するので好ましくない。したがって、通常Crとして、0.05mg/dm<sup>2</sup>に抑えられており、耐食性が十分でない。

また、半田用二層めつき鋼板として特開昭63-277786があるが、これはSnめつきの上層にZn、Ni、Coの1種以上を主成分とするめつきをする事により、耐食性が向上することを目的としたものであって本願発明とは、目的、構成において異なる。また、特開昭64-47894

は、Zn系めっきを下層として、上層にFe系の合金めっきを施して、半田浴中へのZnの溶出を抑えることを目的としたものであって、本願発明とは、目的、構成において異なる。

(発明が解決しようとする課題)

前述のごとく、半田性、耐食性、加工性、経時性および経済性に優れためっき銅板を得るためには、Snめっき銅板の場合、半田性をそこなわないうようにして、耐食性を向上させる必要がある。

しかし、公知の方法では、半田性と耐食性の向上は相反する傾向があるので、耐食性に優れると同時に半田性にも優れた銅板を得ることは困難である。

したがって、めっき層の改善が必要である。

(課題を解決するための手段)

本発明による、めっき層の改善はFe、Coの単独めっき、またはFe、Co、Niによる合金めっきの $0.02 \sim 10 \text{ g/m}^2$ を下層とし、Znの単独めっき、またはZnを主成分としSn、Co、Ni、Fe、Pb、Cuの1種以上を含む下層の傾

たはZnを主成分とし、Sn、Co、Ni、Fe、Pb、Cuの1種以上を含む合金めっきは、公知のめっき浴で差し支えないが、めっき浴中に硫酸アルミニウムなどの平滑剤が添加されている場合、半田性に悪影響を及ぼすので好ましくない。また、上層の単独めっき、または合金めっきはいずれも下層めっきの電位より卑な電位でなければならない。めっき量は $0.1 \sim 50 \text{ g/m}^2$ が好ましい。 $0.1 \text{ g/m}^2$ 以下の場合、耐食性が著しく劣り、 $50 \text{ g/m}^2$ 以上になると、下層めっきの効果が半減し、加えて、経済的に不利である。上層めっきが下層めっきより貧な場合、耐食性に対して、下層めっきの効果がみられないので好ましくない。

また、本発明の下層めっきのあと、半田性を損なわないで耐食性を改善するために、ZnにMo、Crを含むめっきを施し、そして、本発明の上層のめっき層をさらに複層にすることもできる。

このようにして作成した複層めっき銅板は、そのまま使用してもよいが、半田性をさらに改善するために、耐食性を損なわないような後処理を施

す電極電位より卑な電位を示す合金めっきの $0.1 \sim 50 \text{ g/m}^2$ を上層とすることを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、下層のFe、Coの単独めっき、またはFe、Co、Niによる合金めっきは、アルカリ浴からのめっき、あるいは酸性浴からの公知のめっきのいずれからでも差し支えない。また、電位がFeより貧なNi、Coの場合、耐食性の効果は減少するが、半田ピール強度の向上が優れる。めっき量は $0.02 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

$0.02 \text{ g/m}^2$ 以下の場合には下地銅板を下層めっきで均一に被覆することができず、耐食性への効果が少なくなり、半田性がバラツキ、特に、半田ピール強度は改善されない。 $0.02 \text{ g/m}^2$ の下層めっきを施すと、半田ピール強度は5kgで、下層めっきを施さないときの4kgに対して、向上する。 $10 \text{ g/m}^2$ 以上になると、半田性および耐食性については優れる傾向にあるが、経済的に不利である。

次に、その上に被覆するZnの単独めっき、ま

すことができる。たとえば、ポリエチレングリコール・フェニルエーテルを厚みが $0.5 \mu\text{m}$ になるように塗布すると効果的である。

(作用)

本発明の複層めっきによって、半田性、耐食性、加工性、経時性および経済性が著しく向上する。

特性が向上する理由は明らかでないが、耐食性については、上層のめっき層が下層のめっき層に比べて電位は卑な方向にあり、腐食環境にさらされたとき、下層のめっき表面に存在する卑な金属が、優先的に腐食するため、下層の溶解が抑制され、その結果として、銅板のFeの溶解が抑制されるものと考えられる。つまり、赤錆の発生が抑えられているものと考えられる。半田性については、下層めっきに用いられるFe、Co、Niが半田(Pb-Sn)との合金化において、強度を改善しているものと考えられる。

本発明は、かかる知見のもとになされたものであって、本発明の処理をすることによって、半田性、特に半田強度に優れ、耐食性、加工性、経時

性および経済性に優れた複層めっき銅板を連続的に生産できる。

### 〔実施例〕

以下、実施例および比較例に用いためっき浴の組成、処理条件を第1表に示し、本発明の効果を実施例(1~9)と比較例(1~7)により、第2表、第3表に示した。次に、これらについて説明する。

#### 実施例1

0.6mmの冷延銅板を、常法で脱脂、酸洗処理したのち、本発明のFeめっきを下層として0.02g/m<sup>2</sup>施し、その上にZnめっきを上層として、20g/m<sup>2</sup>施し、さらに後処理として、ポリエチレングリコール・アルキルフェニルエーテルを0.5μmの厚みになるように塗布後、乾燥し、試験片とした。

試験片の特性は半田の拡がり、半田ピール強度、耐食性、加工性、経時後の外観変化および半田ピール強度で評価した。

第1表 めっき浴の組成および処理条件

区分	金属	めっき浴	陽極	浴組成	電解条件	備考
下層めっき	Fe	硫酸浴	Fe	FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O 300g/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100g/l pH: 3.0	45℃ 5A/dm <sup>2</sup>	実施例1, 4, 6, 7
	Co	硫酸浴	不溶性	CoSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O 60g/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30g/l pH: 3.0	45℃ 5A/dm <sup>2</sup>	実施例2, 3, 8
	Ni-Co	硫酸浴	Ni	NiSO <sub>4</sub> ・6H <sub>2</sub> O 100g/l CoSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O 20g/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30g/l pH: 2.5	50℃ 10A/dm <sup>2</sup>	実施例6
	Ni-Fe	硫酸浴	Ni	NiSO <sub>4</sub> ・6H <sub>2</sub> O 100g/l NiCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O 60g/l FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O 10g/l ほう酸 45g/l pH: 2.5	50℃ 5A/dm <sup>2</sup>	実施例9
上層めっき	Zn	硫酸浴	Zn	ZnSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O 200g/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30g/l pH: 3.0	45℃ 20A/dm <sup>2</sup>	実施例1~5, 9 比較例1, 2
	Zn-Co	硫酸浴	Zn	ZnSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O 200g/l CoSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O 50g/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30g/l pH: 2.5	45℃ 20A/dm <sup>2</sup>	実施例8, 8
	Zn-Ni	硫酸浴	Zn	ZnSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O 150g/l NiSO <sub>4</sub> ・6H <sub>2</sub> O 70g/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30g/l pH: 2.5	50℃ 10A/dm <sup>2</sup>	実施例7
	Sn	硫酸浴	Sn	SnSO <sub>4</sub> 60g/l フェノールスルホン酸 30g/l エトキシレートαナフトール 5g/l pH: 0.9	40℃ 10A/dm <sup>2</sup>	比較例3~7

第2表 試験片の作成条件

区分	No	下層めっき (g/m <sup>2</sup> )	めっき浴	上層めっき (g/m <sup>2</sup> )	めっき浴	備考
実施例	1	Fe 0.02	硫酸浴	Zn 20.0	硫酸浴	
	2	Co 0.1	硫酸浴	Zn 20.0	硫酸浴	
	3	Co 1.0	硫酸浴	Zn 50.0	硫酸浴	
	4	Fe 10.0	硫酸浴	Zn 50.0	硫酸浴	
	5	Ni-Co 0.5	硫酸浴	Zn 3.0	硫酸浴	
	6	Fe 1.0	硫酸浴	Zn-Co 9.0	硫酸浴	
	7	Fe 0.5	硫酸浴	Zn-Ni 10.0	硫酸浴	
	8	Co 0.5	硫酸浴	Zn-Co 10.0	硫酸浴	
	9	Ni-Fe 1.0	硫酸浴	Zn 4.0	硫酸浴	
比較例	1	-	-	Zn 20.0	硫酸浴	
	2	-	-	Zn 50.0	硫酸浴	
	3	-	-	Sn 3.5	硫酸浴	
	4	-	-	Sn 10.0	硫酸浴	
	5	-	-	Sn 5.0	硫酸浴	クロメート処理 Cr: 0.05mg/dm <sup>2</sup>
	6	-	-	Sn 5.0	硫酸浴	りん酸塩処理 皮膜量: 2g/m <sup>2</sup>
	7	-	-	Sn 5.0	硫酸浴	クロメート処理 Cr: 0.2mg/dm <sup>2</sup>

実施例1~9、比較例1~4は後処理としてポリエチレングリコール・アルキルフェニルエーテルを厚み0.5μmになるように塗布した。

第3表 特性の評価

区分	No	耐食性	半田性		加工性	経時変化	
			拡がり	ピール強度		外観	ピール強度
実施例	1	○	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○	○
	6	○	○	○	○	○	○
	7	○	○	○	○	○	○
	8	○	○	○	○	○	○
	9	○	○	○	○	○	○
比較例	1	△	○	△	○	△	×~△
	2	○	○	△	○	△	×~△
	3	×~△	○	○	○	×~△	×~△
	4	△	○	○	○	△	△~○
	5	×	○	○	○	×~△	×~△
	6	○	×~△	×~△	○	△~○	×
	7	○	×	×	○	△~○	×

## 特性評価

(1) 半田の拡がり：250℃に保持した半田浴上に50mm×50mmの試験片を静置し、その上に重量0.4gでハゼ折りしたヤに入り半田(JIS Z 3283、RH50)を置き、10秒後の半田拡がり面積を測定し、評価した。

○：拡がり面積>200mm<sup>2</sup>

△：50～200mm<sup>2</sup>

×：拡がり面積<50mm<sup>2</sup>

(2) 半田ピール強度：7mm×50mmの試験片を評価面が外になるように、30mmの所から直角に折り曲げる。次に、折り曲げた試験片の評価面を向い合わせで、0.5mmのすきまができるようにして、市販の半田用フラックスを塗布後、直ちに、半田浴(JIS Z 3282、H60A)に10mm浸漬し、5、10秒間保持する。その後、引っ張り試験の最大強度で評価した。

○：最大強度>5kg

△：2～5kg

×：最大強度<2kg

(3) 耐食性：JIS Z 2371による塩水噴霧試験を2サイクル行い(1サイクル：8時間噴霧、16時間停止)、赤錆の発生の有無によって評価した。

○：赤錆なし

△：赤錆面積<5%

×：赤錆面積>5%

(4) 加工性：エリクセン強出し(Er=7mm)およびデュボン衝撃(1/2"×1kg×30cm)を行い、セロテープでめっきの加工密着性を評価した。

○：剥離なし

(5) 経時変化：恒温恒湿(60℃、95%RH)で、1000時間経時後の外観(変色)を観察し、さらに前述の試験のピール強度を評価した。

○：変色なし

△：変色面積<10%

×：変色面積>10%

以下、実施例2～9は実施例1と同様な処理方法で行い、めっきについては第1表の組成および処理条件で作成し、評価した。

第2表の実施例1～9に示したように、本発明のめっきは耐食性、半田性、経時変化において優れた効果を示した。比較例1、2はZnめっきで特性を評価したが、半田性のピール強度が劣った。比較例3、4はSnめっきで特性を評価したが、半田性は優れているが耐食性が劣った。比較例5～7では一般に使用されている化成処理として、クロメート処理あるいはりん酸塩処理を施したが、耐食性に対して効果の認められるものは半田性が劣る傾向を示した。

## (発明の効果)

第2表、第3表の実施例1～9に示したように、本発明のめっきは、半田性、特に半田強度に優れ、耐食性、加工性、経時性および経済性にも優れている。特に、半田性と耐食性は相反する傾向にあるが、本発明のめっき構成により、半田性のピール強度と耐食性が良好な半田用複層めっき銅板を得ることができた。

特許出願人 東洋銅板株式会社

代理人 小林 正